

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Publication (A)

(11) Patent Number: 2001-176554 (P2001-176554A)

(43) KOHYO Publication Date: June 29, 2001

5 (51) Int.Cl.⁷ ID Symbol FI Theme Code (Reference)

H01M 10/40	H01M 10/40	B	5H028
H01G 9/02	H01G 9/02 301		5H029
9/038	H01M 10/04	Z	
9/02 301	H01G 9/00 301C		
9/035	301D		

10

Request for Examination: Not Requested

Number of Claims: 5 OL (Total Number of Pages: 8)

Continue to the last page

(21) Application Number: H11-358201

15 (22) Filing Date: December 16, 1999

(71) Applicant: 000003964

NITTO DENKO CORPORATION

1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki, Osaka

(72) Inventor:

Hidehiro UETANI

20

c/o NITTO DENKO CORPORATION

1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki, Osaka

(72) Inventor:

Takashi YAMAMURA

c/o NITTO DENKO CORPORATION

1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki, Osaka

25

(74) Attorney:

100079120

Itsuro MAKINO, Patent Attorney

Continue to the last page

Continued from the front page

(51) Int.Cl.⁷ ID Symbol FI Theme Code (Reference)
H01M 10/40 H01G 9/02 311

5 (72) Inventor: Keisuke KII

c/o NITTO DENKO CORPORATION
1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki, Osaka

File Forming Term (Reference)

10 5H028 AA06 BB03 BB15 CC08 EE06
5H029 AJ14 AK03 AL06 AM16 CJ02
CJ23 CJ28 DJ13 EJ12

2001-176554

(54) [Title of the Invention]

Method for manufacturing an electrochemical element

(57) [Abstract]

5 [Problem]

To provide a method for obtaining easily and with a high productivity an electrochemical element comprising a pair of electrodes disposed opposite each other with a separator therebetween, the separator comprising a porous membrane the pores of which are filled with solid electrolyte.

[Means of Solution]

10 The present invention provides a method for manufacturing an electrochemical element, characterized by preparing a porous membrane having pores for an electrochemical element separator, in which are supported an electrolyte salt, a solvent for this electrolyte salt, and a reversible gelling agent capable of forming a reversible sol-gel-like electrolyte composition; forming a semi-finished product of an electrochemical element by disposing a pair of electrodes opposite each other with that porous membrane therebetween; impregnating the semi-finished product with an electrolyte solution comprising the electrolyte salt and a solvent for this electrolyte salt; transforming the reversible sol-gel-like electrolyte composition from a gel into a sol state by dissolving the reversible gelling agent in the electrolyte solution; and gelling thereafter this sol, thereby filling the pores of the porous membrane with a solid electrolyte comprising a gel of the reversible sol-gel-like electrolyte composition.

[Claims]

[Claim 1]

A method for manufacturing an electrochemical element, characterized by preparing a porous membrane having pores for an electrochemical element separator, in which are supported an electrolyte salt, a solvent for the electrolyte salt, and a reversible gelling agent capable of forming a reversible sol-gel-like electrolyte composition; forming a semi-finished product of an electrochemical element by disposing a pair of electrodes opposite each other with that porous membrane therebetween; impregnating the semi-finished product with the electrolyte solution comprising the electrolyte salt and a solvent for this electrolyte salt; transforming the reversible sol-gel-like electrolyte composition from a gel into a sol state by dissolving the reversible gelling agent in the electrolyte solution; and gelling thereafter this sol, thereby filling the pores of the porous membrane with a solid electrolyte comprising a gel of the reversible sol-gel-like electrolyte composition.

[Claim 2]

The method for manufacturing an electrochemical element according to claim 1, characterized in that the reversible sol-gel-like electrolyte composition changes from gel into sol by heating, and changes from sol into gel by cooling.

[Claim 3]

The method for manufacturing an electrochemical element according to claim 1, characterized in that the reversible gelling agent is an oil gelling agent.

[Claim 4]

The method according to any one of claims 1 to 3, wherein the electrochemical element is a battery element.

[Claim 5]

5 The method according to any one of claims 1 to 3, wherein the electrochemical element is a condenser element or a capacitor element.

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Technical Field to which the Invention Pertains]

10 The present invention relates to a method for manufacturing an electrochemical element, and more particularly, to a method for manufacturing easily and with high productivity an electrochemical element comprising a pair of electrodes disposed opposite each other with a separator therebetween, such that the pores of the separator are filled with solid electrolyte. Such an electrochemical element can be
15 suitably used for instance as a battery, a capacitor or a condenser, or other elements.

[0002] [Prior art]

20 In the wake of the strong trend towards electronic device portability of recent years there has developed a pressing need for power sources in the form of lighter batteries having larger capacities; to meet this need various high-capacity secondary batteries, such as nickel hydride batteries, lithium ion batteries or the like have become ever more widely used. However, such conventional batteries use liquids as electrolytes, which may leak out if the battery container is
25 damaged. As they use an electrolyte solution in a nonaqueous (organic) solvent, lithium ion secondary batteries, in particular, are very prone,

when such leaks occur, to cause damage to the electronic device using the battery.

[0003] In order to increase the energy density of batteries, furthermore, lithium ion secondary batteries have been proposed in recent years using a laminate film as external sheathing, instead of conventional metallic outer casings. Contact with other components is more likely to result in holes opening in the laminate film of such batteries wrapped in laminate film than in batteries using a metallic outer case, while the electrolyte solution inside the film bag is also more likely to leak out for instance if the opening of the bag is not completely sealed.

[0004] Meanwhile, capacitors and the like are widely used in modern electronic equipment, but these employ conventionally nonaqueous (organic) solvents in electrolyte solutions, and thus there is a risk of the electrolyte solution leaking out to damage the surrounding electronic device if the outer packaging becomes damaged through heat or impacts.

[0005] In order to solve such problems, it has long been proposed in the field of lithium batteries to use a solid electrolyte instead of a liquid electrolyte. Known such solid electrolytes include for instance polyalkylene ether polymer compounds such as polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyethylene glycol, etc.; polymer components containing lithium salts, such as polyacrylonitrile, polyphosphazene, poly(methyl methacrylate), etc.

[0006] Ionic conductivity in these conventional batteries using solid electrolytes, however, is markedly lower than when liquid

electrolytes are used, which results in batteries having a high internal resistance that impairs charge/discharge in practice. Furthermore, in cases where the shape of the electrodes changes upon charge/discharge, etc., solid electrolytes cannot conform to these electrode shape changes, which gives rise to insufficient contact between electrodes and electrolyte impairing charge/discharge as a result.

[0007] To improve the low ionic conductivity of such solid electrolytes it has been proposed for instance to blend an organic solvent such as propylene carbonate, γ -butyrolactone, etc., as a plasticizer, into the solid electrolyte.

[0008] For example, in J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1657-1658 (1990) is proposed a sheet-like gel electrolyte in which an organic electrolyte solution comprising a lithium salt solved in a mixed solvent of propylene carbonate and ethylene carbonate is turned into a gel with polyacrylonitrile. Japanese Patent Application Laid-open No. H11-16579 proposes a gel electrolyte comprising polyacrylonitrile, an electrolyte salt, and a nonaqueous solvent. Japanese Patent Application Laid-open No. H08-298126 proposes a gel electrolyte using polyethylene oxide and/or polypropylene oxide as a polymer component, and γ -butyrolactone as a solvent.

[0009] Conventional solid electrolytes into which an organic solvent is blended are thus ordinarily called gel electrolytes. Compared with conventional solid electrolytes, these gel electrolytes show a somewhat increased ionic conductivity, but still lower nonetheless than that of liquid electrolytes. When such gel electrolytes are used in batteries, therefore, the internal resistance of the battery

does not drop enough; moreover, if the shape of the electrode changes, the gel electrolyte still cannot conform to the changed electrode shape.

[0010] In addition, the proportion of the polymer compound in the gel electrolyte must usually be at least of about 20wt% in order to obtain a sufficient gel state; however, a higher proportion of polymer compound entails a lower conductivity than for a liquid electrolyte, and by extension, a higher internal resistance in the battery, which detracts from the charge/discharge characteristic thereof. This trait is particularly marked at temperatures at or below 0°C.

[0011] Also, when the electrodes in the battery comprise an aggregate of particle-like or scale-like active substances with interstices therebetween, or comprise a porous material with interstices therebetween, the transfer of reactants at the electrode-electrolyte interface can only proceed smoothly, and thus sufficient charge/discharge can only be achieved, if the electrolyte is present in such interstices. For manufacturing an electrochemical element containing electrodes and a solid electrolyte and/or a gel electrolyte, therefore, it is necessary to fill beforehand the interstices of the electrodes with such electrolytes. Thus, conventional manufacture of electrochemical elements containing electrodes and solid electrolytes requires numerous operations, and suffers as a result from low productivity and high manufacturing costs.

[0012] [Problem to be Solved by the Invention]

In order to solve the above-described problems in electrochemical elements containing solid electrolytes, an object of

the present invention is to provide a method for manufacturing easily and with high productivity an electrochemical element comprising a pair of electrodes disposed opposite each other with a separator therebetween, the separator comprising a porous membrane the pores of which are filled with solid electrolyte.

[0013] The present invention provides a method for manufacturing an electrochemical element, characterized by preparing a porous membrane having pores for an electrochemical element separator, in which are supported an electrolyte salt, a solvent for this electrolyte salt, and a reversible gelling agent capable of forming a reversible sol-gel-like electrolyte composition; forming a semi-finished product of an electrochemical element by disposing a pair of electrodes opposite each other with that porous membrane therebetween; impregnating the semi-finished product with an electrolyte solution comprising the electrolyte salt and a solvent for this electrolyte salt; transforming the reversible sol-gel-like electrolyte composition from a gel into a sol state by dissolving the reversible gelling agent in the electrolyte solution; and gelling thereafter this sol, thereby filling the pores of the porous membrane with a solid electrolyte comprising a gel of the reversible sol-gel-like electrolyte composition.

[0014] [Embodiment of the Invention]

The reversible sol-gel-like electrolyte composition according to the present invention comprises a reversible gelling agent, an electrolyte salt, and a solvent for the electrolyte salt, i.e. a solvent for dissolving the electrolyte salt, or a nonaqueous (organic) solvent. The

reversible gelling agent is thus a substance that can impart reversible sol-gel transition ability to an electrolyte solution when compounded with an electrolyte solution of an electrolyte dissolved in a solvent.

[0015] In the present invention, the term "reversible gelling agent" refers to a substance which forms a uniform solution when a composition obtained by blending the reversible gelling agent with a solution of an electrolyte salt dissolved therein, preferably a solution of a nonaqueous organic solvent (i.e., a nonaqueous electrolyte solution), is heated to a temperature higher than room temperature (25°C), for example but not limited thereto, 40 to 100°C, and which reversibly forms a gel composition when this solution is cooled to room temperature (25°C). In principle, these are substances that can reversibly conduct association and dissociation, or mobilization and immobilization, according to the variation of temperature, pressure or the like; useful substances herein are, for example, substances which can reversibly carry out the above association and dissociation, or mobilization and immobilization, by intermolecular or intramolecular interactions, such as hydrogen bonds, coordinate bonds or van der Waals forces.

[0016] According to the present invention, preferred examples of the reversible gelling agent used include polymers or oligomers which are soluble in a solvent within a temperature region higher than room temperature (25°C) but solidify at room temperature, reversibly forming a gel composition, in particular polymers or oligomers each having in a molecule thereof a polar group such as an ether group or a hydroxyl group, and in the nonaqueous electrolyte

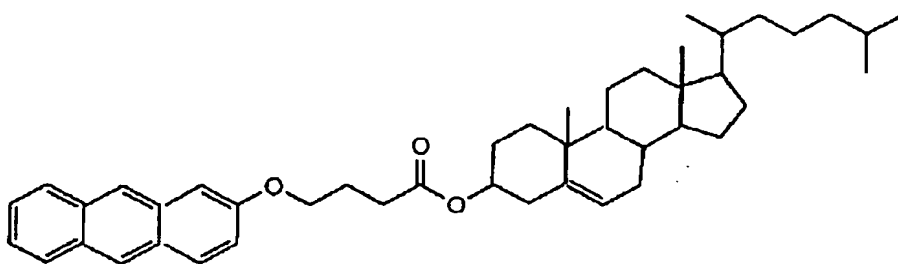
solution system, a group of substances known as oil gelling agents.

[0017] Examples of polymers having in a molecule thereof a polar group such as an ether group or a hydroxyl group include for instance polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyethylene propylene glycol and polyvinyl alcohol.

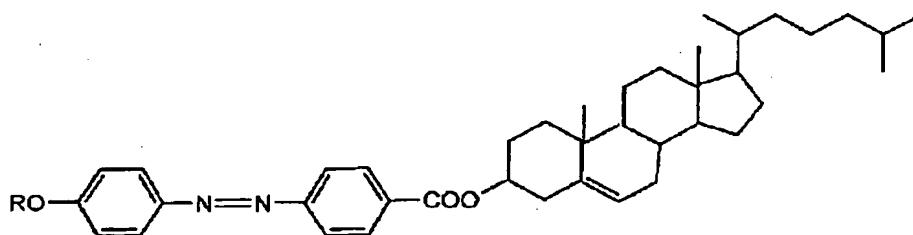
[0018] The oil gelling agent, of which various kinds are already known, is a chemical which can solidify the whole oil into a gel by the addition thereof in a small amount as, for example, described in "Kobunshi Kako (Polymer Processing), 45(1), 21-26(1996)".

[0019] In the present invention, no particular limitation is imposed on the oil gelling agent insofar as it is known as an oil gelling agent, and thus any oil gelling agent can be used; preferred specific examples thereof include for instance 12-hydroxystearic acid, N-lauroyl-L-glutamic acid- α,γ -bis-n-butylamide, 1,2,3,4-dibenzylidene-D-sorbitol, tribenzylidene sorbitol, bis(p-methyl benzylidene)sorbitol, aluminum dialkylphosphate, 2,3-bis-n-hexadecyloxyanthracene, trialkyl-cis-1,3,5-cyclohexanetricarboxamide,

[0020] (Formula 1)



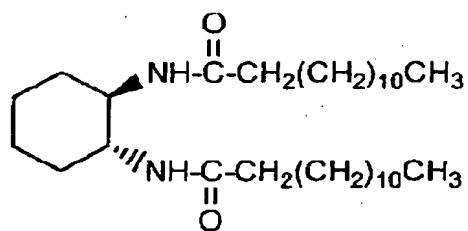
(1)



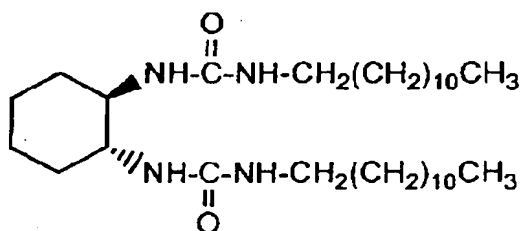
(2)

[0021] cholesterol derivatives represented by the above formula,

[0022] (Formula 2)



(3)

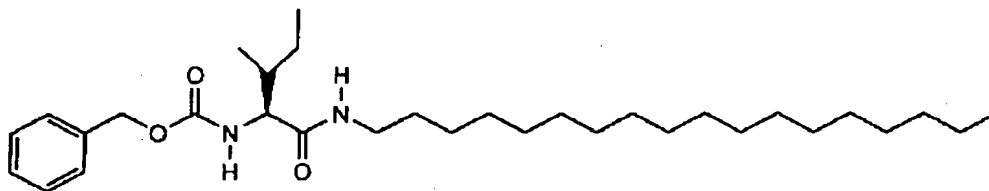


(4)

[0023] cyclohexanediamine derivatives represented by the

above formula,

[0024] (Formula 3)



(5)

[0025] and allophanate derivatives represented by the above
5 formula.

[0026] Examples of the electrolyte salt used in the present
invention include salts containing, as a cationic component, a
hydrogen ion, an ion of an alkali metal such as lithium, sodium or
potassium, an ion of an alkaline earth metal such as calcium or
10 strontium, or a tertiary or quaternary ammonium ion and, as an
anionic component, an inorganic acid such as hydrochloric acid, nitric
acid, phosphoric acid, sulfuric acid, tetrafluoroboric acid, hydrofluoric
acid, hexafluorophosphoric acid or perchloric acid, or an organic acid
such as an organic carboxylic acid, a fluorine-substituted organic
15 carboxylic acid, an organic sulfonic acid or a fluorine-substituted
organic sulfonic acid. Of those, electrolyte salts containing as a
cationic component an alkali metal ion are preferably used.

[0027] Specific examples of such an electrolyte salt
containing an alkali metal ion as a cationic component include alkali
20 metal perchlorates such as lithium perchlorate, sodium perchlorate
and potassium perchlorate; alkali metal tetrafluoroborates such as
lithium tetrafluoroborate, sodium tetrafluoroborate and potassium
tetrafluoroborate; alkali metal hexafluorophosphates such as lithium

hexafluorophosphate and potassium hexafluorophosphate; alkali metal trifluoroacetates such as lithium trifluoroacetate; and alkali metal trifluoromethanesulfonates such as lithium trifluoromethanesulfonate.

[0028] In the present invention, the nonaqueous (organic) solvent for the electrolyte salt is appropriately selected without particular limitation insofar as it dissolves therein the electrolyte salt used; examples thereof include cyclic esters such as ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate and γ -butyrolactone; ethers such as tetrahydrofuran and dimethoxyethane; chain esters such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate, among others. The foregoing can be used alone or as mixtures of 2 or more thereof.

[0029] The amount of the reversible gelling agent is appropriately determined depending not only on the nature thereof, but also on the electrolyte salt or solvent used, with a view of forming an effective reversible sol-gel-like electrolyte composition by dissolving in a nonaqueous electrolyte solution; ordinarily, the amount of reversible gelling agent ranges from 0.1 to 20wt%, preferably from 1 to 10wt%, relative to the obtained reversible sol-gel-like electrolyte composition. Depending on the gelling agent used, a sufficiently effective reversible sol-gel-like electrolyte composition may also be formed with amounts ranging from 1 to 5wt%.

[0030] The amount of the electrolyte salt in the nonaqueous electrolyte solution is appropriately determined depending not only on the nature thereof but also on the reversible gelling agent and/or solvent used; ordinarily, the amount of electrolyte

salt ranges from 1 to 20wt% relative to the obtained reversible sol-gel-like electrolyte composition.

[0031] In the present invention, thus, a reversible sol-gel-like electrolyte composition can be obtained by compounding a small amount of reversible gelling agent with a nonaqueous electrolyte solution; since the amount of reversible gelling agent is small, the solid electrolyte obtained through gelling of such a reversible sol-gel-like electrolyte composition shows a small drop in conductivity, and also a small conductivity drop at low temperatures, as compared with former nonaqueous electrolyte solutions, and affords thus superior charge/discharge properties in batteries.

[0032] The reversible sol-gel-like electrolyte composition according to the present invention is characterized in forming a sol by adding the reversible gelling agent to a nonaqueous electrolyte solution comprising an electrolyte salt dissolved in a nonaqueous solvent, and then heating preferably to, for instance, at least 40°C, and by stirring, such that a gel can then be reversibly formed by cooling the sol to room temperature (25°C).

[0033] In the present invention, the porous membrane having pores for a separator in an electrochemical element is a porous membrane having pores, and in which is supported a reversible gelling agent capable of forming a reversible sol-gel-like electrolyte composition by, as explained above, dissolving into an electrolyte solution in which an electrolyte salt is dissolved.

[0034] The porous membrane used in the present invention is not particularly restricted, and various types thereof may

be used, provided that it does not dissolve in the nonaqueous solution for dissolving the electrolyte salt, lacks electron conductivity, and is electrochemically stable; preferred porous membranes are those comprising polyolefin resins such as polyethylene, polypropylene, etc.; and fluororesins, such as a polytetrafluoroethylene resin, etc. A porous membrane comprising polyimide resin and/or glass fibers may also be used.

[0035] The thickness of such porous membranes ranges preferably from 10 to 200 μm . A thickness below 10 μm results in insufficient membrane strength and, when assembled as a separator in an electrochemical element, may give rise to internal shorts, etc.; on the other hand, a thickness above 200 μm entails an excessive distance between electrodes and needlessly increases the internal resistance of the electrochemical element. The porous membrane has preferably a piercing strength of 100 gf or more. If the piercing strength is too low, the porous membrane may not withstand the surface pressure of the electrodes when built into the electrochemical element, and may give rise to internal shorts.

[0036] The average pore diameter of the pores in the porous membrane ranges preferably from 0.01 to 10 μm . An excessively large average pore diameter might cause the electrode material to destroy the gel electrolyte portions, giving rise to internal shorts. On the other hand, if the average pore diameter is too small, the separator obtained by filling such a porous membrane with electrolyte has insufficient ionic conductivity, and as a result the performance of the obtained electrochemical element becomes also

impaired.

[0037] The porous membrane has preferably a high porosity, but for satisfying the above-described conditions a porosity of 25 to 90% is ordinarily sufficient. An excessive porosity, though
5 not detrimental in terms of ionic conductivity, results in lower membrane strength and larger pore diameters, with the above-described drawbacks. On the other hand, if the porosity is too low, the separator obtained has insufficient ionic conductivity, as was the case for an excessively small average pore diameter, and as a result the
10 performance of the obtained electrochemical element becomes also impaired.

[0038] There is no particular limitation imposed as to how the gelling agent is supported in the porous membrane; for instance, a solution may simply be prepared by dissolving the gelling agent in a
15 suitable solvent, then the membrane may be impregnated in this gelling agent solution, after which the solvent can be removed from the porous membrane. The gelling agent solution forms a sol or a gel depending on the solvent, the gelling agent, the temperature, etc.; when a sol, the porous membrane may simply be impregnated with
20 the sol as is, and when a gel, the porous membrane may be impregnated after transition into a sol. The gelling agent solution may be applied onto the surface of the porous membrane through coating, spraying or the like. Once the gelling agent solution is supported in the porous membrane, the solvent can be removed to yield a gelling
25 agent supported in a porous membrane.

[0039] For removing the solvent from the porous

membrane after impregnating the latter in gelling agent solution, ordinarily the porous membrane simply needs to be heated and dried, though depending on the circumstances procedures such as solvent substitution, etc., may also be used.

5 [0040] The porous membrane having pores for an electrochemical element separator used in the present invention supports thus a reversible gelling agent; therefore, an electrochemical element comprising a pair of electrodes disposed opposite each other with a separator therebetween, such that the pores of the separator are
10 filled with solid electrolyte, can be obtained by forming a semi-finished product of an electrochemical element by disposing a pair of electrodes opposite each other with that porous membrane therebetween, impregnating the semi-finished product with an electrolyte solution comprising the electrolyte salt and a solvent for
15 this electrolyte salt, transforming the reversible sol-gel-like electrolyte composition from a gel into a sol state by dissolving the reversible gelling agent in the electrolyte solution, and, through gelling of the sol, filling thereafter the pores of the porous membrane with a solid electrolyte comprising the gel of the reversible sol-gel-like electrolyte
20 composition.

 [0041] More specifically, the porous membrane for the separator is laminated onto electrodes, or is combined therewith by rolling, etc., to dispose thereby a pair of electrodes opposite each other with the porous membrane interposed in between; the whole is then
25 arranged inside for instance a battery sheathing to be built into a so-called semi-finished product, after which the interior of the sheathing

is filled with electrolyte solution; the reversible gelling agent supported in the porous membrane is then dissolved in the electrolyte solution through heating, or some other suitable procedure, to prepare thereby a reversible sol-gel-like electrolyte composition inside the sheathing; the reversible sol-gel-like electrolyte composition is subsequently gelled by cooling to yield thereby, in a simple way and with high productivity, an electrochemical element in which electrodes are arranged with interposed separators, the separators comprising a porous membrane the pores whereof are filled with solid electrolyte.

[0042] The electrochemical element thus obtained, furthermore, has a small internal resistance, since the electrolyte contained therein is a solid, which precludes leaking; also, when the electrodes are made of porous material, the interstices of the electrodes are impregnated with electrolyte solution in the sol state, which after gelling forms a solid electrolyte that allows maintaining full contact between electrodes.

[0043] [Examples]

The present invention is explained below by way of examples, though it is not meant in any way to be limited to or by them.

[0044] Example 1

(Manufacture of a positive electrode sheet)

Lithium cobalt oxide (LiCoO_2 , average particle size 15 μm), graphite powder and polyvinylidene fluoride resin were mixed at a weight ratio of 85:10:5; the mixture was added to N-methyl-2-pyrrolidone and was stirred to prepare a slurry having a solids

concentration of 15wt%. Using a coater, the slurry was applied onto the face of a 20 μm thick aluminum foil (collector) to a thickness of 200 μm , then the applied slurry was dried at 80°C for 1 hour, after which the slurry was also applied to a thickness of 20 μm onto the back of the aluminum foil, and was dried. The aluminum foil thus treated was heated next at 120°C for 2 hours and was dried, and was passed then through a roll press to prepare thereby a 200 μm thick positive electrode sheet.

[0045] (Manufacture of a negative electrode sheet)

Graphite powder and polyvinylidene fluoride resin were mixed at a weight ratio of 95:5; the mixture was added to N-methyl-2-pyrrolidone and was stirred to prepare a slurry having a solids concentration of 15wt%. Using a coater, the slurry was applied onto the face of a 20 μm thick copper foil (collector) to a thickness of 200 μm , then the applied slurry was dried at 80°C for 1 hour, after which the slurry was also applied to a thickness of 200 μm onto the back of the copper foil, heated at 80°C for 1 hour and was dried. The copper foil thus treated was heated next at 120°C for 2 hours and was dried, and was passed then through a roll press to prepare thereby a 200 μm thick negative electrode sheet.

[0046] (Preparation of a porous membrane supporting a gelling agent)

5wt% of the gelling agent represented by formula (5) were dissolved in ethanol at 70°C, then a porous membrane of ultrahigh molecular-weight polyethylene resin (membrane thickness 40 μm , porosity 81%, average pore diameter 1.5 μm) was immersed in the

solution at 70°C, and was thereafter dried at 60°C for 10 minutes to yield a porous membrane supporting a gelling agent at a rate of 0.7 mg/cm².

[0047] (Preparation of an electrolyte solution)

5 A nonaqueous electrolyte solution was prepared by dissolving to a concentration of 1 mol/L lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) as the electrolyte in a solvent mixture of ethylene carbonate and propylene carbonate mixed at a weight ratio of 1:1.

[0048] (Manufacture of a battery)

10 The positive electrode sheet was cut to a width of 58 mm and a length of 550 mm, while the negative electrode was cut to a width of 59 mm and a length of 600 mm, and leads were attached to the collectors thereof. The electrode sheets were alternately laminated with a porous membrane supporting the gelling agent cut to a width of
15 60 mm; the whole was then rolled in a coil-shape, with the porous membrane positioned on the outermost sides, to yield a cylinder; the porous membrane on the outermost side was fixed to the inner porous membrane using adhesive tape to manufacture thereby a semi-finished product. This semi-finished product was inserted in a battery case
20 made of aluminum and, separately, the semi-finished product was also inserted in a battery bag made of polyethylene terephthalate film metallized with aluminum.

[0049] Next, the above nonaqueous electrolyte solution was filled in the battery case and the battery bag, the opening of the
25 battery case was closed with a lid, and the opening of the battery bag was sealed through heat-sealing; after thermal treatment at 85°C for 2

hours, the batteries were cooled to room temperature to yield respectively lithium ion secondary batteries as an encased battery or a sheathed battery.

[0050] Example 2

5 10 wt% of the gelling agent represented by formula (5) were dissolved in γ -butyrolactone at 80°C, then a porous membrane of ultrahigh molecular-weight polyethylene resin (membrane thickness 40 μm , porosity 81%, average pore diameter 1.5 μm) was immersed in the solution at 80°C, and was then cooled to room temperature to
10 yield a porous membrane supporting a γ -butyrolactone gel. This porous membrane was then immersed in ethanol at room temperature for 2 minutes to replace γ -butyrolactone by ethanol and precipitate thereby the gelling agent into the supporting porous membrane. The porous membrane thus processed was next heated at 60°C for 10
15 minutes to vaporize the ethanol and yield thereby a porous membrane supporting a gelling agent at a rate of 1.0 mg/cm².

[0051] Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained then as in Example 1 but using herein the porous membrane supporting a gelling agent prepared
20 above.

[0052] Example 3

10 wt% of 12-hydroxystearic acid was dissolved in γ -butyrolactone at 80°C, then a porous membrane of ultrahigh molecular-weight polyethylene resin (membrane thickness 40 μm , porosity 81%, average pore diameter 1.5 μm) was immersed in the
25 solution at 80°C, and was then cooled to room temperature to yield a

porous membrane supporting a γ -butyrolactone gel. This porous membrane was then immersed in ethanol at room temperature for 2 minutes to replace γ -butyrolactone by ethanol and precipitate thereby the gelling agent into the supporting porous membrane. The porous membrane thus processed was next heated at 60°C for 10 minutes to vaporize the ethanol and yield thereby a porous membrane supporting a gelling agent at a rate of 1.2 mg/cm².

[0053] Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained then as in Example 1 but using herein the porous membrane supporting a gelling agent prepared above.

[0054] Example 4

Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but preparing herein a porous membrane supporting a gelling agent at a rate of 0.4 mg/cm² on a polyethylene-resin porous membrane (membrane thickness 27 μ m, porosity 45%).

[0055] Example 5

Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but preparing herein a porous membrane supporting a gelling agent at a rate of 0.9 mg/cm² on a polypropylene-resin nonwoven fabric (thickness 150 μ m, porosity 50%).

[0056] Comparative example 1

Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but using herein a porous

membrane of ultrahigh molecular-weight polyethylene resin (membrane thickness 40 μm , porosity 81%, average pore diameter 1.5 μm) instead of the porous membrane supporting a gelling agent.

[0057] Comparative example 2

5 Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but using herein a porous membrane of polyethylene resin (membrane thickness 27 μm , porosity 45%) instead of the porous membrane supporting a gelling agent.

[0058] Comparative example 3

10 Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but using herein a polypropylene-resin nonwoven fabric (thickness 150 μm , porosity 45%). instead of the porous membrane supporting a gelling agent.

[0059] Comparative example 4

15 A nonaqueous electrolyte solution was obtained by dissolving lithium perchlorate (LiClO_4) in propylene carbonate to a concentration of 1 mol /L; to this solution was added 30wt% of polyethylene oxide (from Aldrich, average molecular weight 900,000) which was dissolved through heating, after which the resulting
20 solution was cast on a stainless steel plate and was cooled to form a sheet; this sheet was heated at 60°C for 2 hours in vacuum and was dried to yield a sheet-like gel electrolyte.

[0060] The gel electrolyte sheet thus obtained was alternately laminated, in lieu of the porous membrane supporting a
25 gelling agent, with electrode sheets as in Example 1, the whole was then rolled into a cylinder, with the separator positioned on the

outermost side, to form a hollow cylinder. The sheet-like electrolyte on the outermost side was fixed to the sheet-like electrolyte on the inner side, to manufacture thereby an electrochemical element. This electrochemical element was inserted in a battery case made of aluminum and, separately, the semi-finished product was also inserted in a battery bag made of polyethylene terephthalate film metallized with aluminum, to yield respectively lithium ion secondary batteries as an encased battery or a sheathed battery.

[0061] The internal resistance of the obtained batteries was measured; also, 1 mm-diameter holes were opened on the external covers, then the batteries were left to stand for 30 minutes, with the holes facing down, and the weight of the batteries before and after being turned over and left to stand was measured to assess the occurrence of electrolyte (liquid) leaks. The results are shown in Table 1. The internal resistance of the batteries was measured at a frequency of 10 kHz using a LCR meter (KC-546, from Kokuyo Electric, Co.)

[0062] The results in Table 1 show that the batteries according to the present invention had small internal resistance and no liquid leaks.

[0063] Table 1

	Internal resistance (m Ω)		Occurrence of leaking	
	Encased battery	Sheathed battery	Encased battery	Sheathed battery
Example 1	240	290	No	No
2	250	300	No	No
3	265	310	No	No
4	250	300	No	No

5	315	345	No	No
Comparative example 1	215	280	Yes	Yes
2	220	290	Yes	Yes
3	290	310	Yes	Yes
4	900	1200	No	No

[0064] [Effect of the Invention]

According to the method of the present invention, as explained above, an electrochemical element can be manufactured easily and with a high productivity by preparing a porous membrane supporting a reversible gelling agent for an electrochemical element separator, forming a semi-finished product of an electrochemical element by disposing a pair of electrodes opposite each other with that porous membrane therebetween; impregnating the semi-finished product with an electrolyte solution comprising an electrolyte salt and a solvent for this electrolyte salt, transforming the reversible sol-gel-like electrolyte composition from a gel into a sol state by dissolving the reversible gelling agent in the electrolyte solution, and gelling thereafter this sol, thereby filling the pores of the porous membrane with a solid electrolyte comprising a gel of the reversible sol-gel-like electrolyte composition. Such an electrochemical element can be preferably used to manufacture batteries, condensers, capacitors or the like.

31537 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176554

(P2001-176554A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 8
H 0 1 G 9/02		H 0 1 G 9/02	3 0 1 5 H 0 2 9
9/038		H 0 1 M 10/04	Z
9/02	3 0 1	H 0 1 G 9/00	3 0 1 C
9/035			3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-358201	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成11年12月16日 (1999. 12. 16)	(72) 発明者	植谷 慶裕 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	山村 隆 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(74) 代理人	100079120 弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 その細孔に固体電解質が充填された多孔質膜からなるセパレータとこれを介して一対の電極が配設されてなる電気化学素子を生産性よく簡単に得ることができる方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明によれば、電解質塩とこの電解質塩のための溶媒と共に可逆的ゾルーゲル状電解質組成物を形成し得る可逆的ゲル化剤を担持させてなる電気化学素子用セパレータのための細孔を有する多孔質膜を用意し、これを介して一対の電極を対向配設して電気化学素子の仕掛品を形成し、上記電解質塩とこの電解質塩のための溶媒とからなる電解液を上記仕掛品に含浸し、上記可逆的ゲル化剤を電解液中に溶解させて、上記可逆的ゾルーゲル状電解質組成物のゾルとなした後、このゾルをゲル化させ、かくして、上記多孔質膜の細孔中に上記可逆的ゾルーゲル状電解質組成物のゲルからなる固体電解質を充填することを特徴とする電気化学素子の製造方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質塩とこの電解質塩のための溶媒と共に可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物を形成し得る可逆的ゲル化剤を担持させてなる電気化学素子用セパレータのための細孔を有する多孔質膜を用意し、これを介して一対の電極を対向配設して電気化学素子の仕掛品を形成し、上記電解質塩とこの電解質塩のための溶媒とからなる電解液を上記仕掛品に含浸し、上記可逆的ゲル化剤を電解液中に溶解させて、上記可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゾルとなした後、このゾルをゲル化させ、かくして、上記多孔質膜の細孔中に上記可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゲルからなる固体電解質を充填することを特徴とする電気化学素子の製造方法。

【請求項2】可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物が加熱することによってゲルからゾルに変化し、冷却することによってゾルからゲルに変化するものである請求項1に記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項3】可逆的ゲル化剤がオイルゲル化剤である請求項1に記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項4】電気化学素子が電池素子である請求項1から3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】電気化学素子がコンデンサ素子又はキャパシタ素子である請求項1から3のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学素子の製造方法に関し、詳しくは、セパレータを介して一対の電極を対向配設してなり、セパレータがその細孔中に固体電解質が充填されてなるものである電気化学素子を生産性よく、簡単に製造する方法に関する。このような電気化学素子は、例えば、電池、コンデンサ又はキャパシタ等の素子として好適に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の携帯化の流れが強まるにつれて、電源としての電池について、高容量化と軽量化の要求が高まってきており、このような要求に応えるべく、ニッケル-水素電池やリチウムイオン電池のような高容量二次電池が広く普及しつつある。しかし、これらの従来の電池は、電解質として液体を用いているので、電池容器に破損があった際には液漏れを起こすおそれがある。特に、リチウムイオン二次電池では、非水（有機）溶媒を電解液に用いているので、液漏れが起こった際には、電池を用いる電子機器自体の破損等の事故を招くおそれ強い。

【0003】また、近年、電池のエネルギー密度を向上させるために、従来の金属製外装缶ではなく、ラミネートフィルムを外装袋として用いるリチウムイオン二次電池が提案されている。このようなラミネートフィルム袋型の電池においては、金属製外装缶を用いた電池と比べ

て、ラミネートフィルムが電池における他の部品と接触して孔が空いたり、また、袋の開口部の不完全な封止等から、袋内から電解液が漏れ出す可能性が高い。

【0004】他方、最近の電子機器には、コンデンサやキャパシタが多く用いられているが、これらにおいても、従来、非水（有機）溶媒を電解液に用いているので、同様に、外装体が衝撃や熱等によって破損したときには、電解液が外部漏れて、周辺の電子機器まで、損傷するおそれがある。

【0005】そこで、このような問題を解決するために、既に、リチウム電池の分野においては、液体電解質に代えて、固体電解質を用いることが古くから提案されている。そのような固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレングリコール等のポリアルキレンエーテル系ポリマー成分や、ポリアクリロニトリル、ポリホスファゼン、ポリメタクリル酸メチル等のポリマー成分にリチウム塩を含有させてなるものが知られている。

【0006】しかし、これらの従来の固体電解質を用いた電池によれば、固体電解質が液体電解質に比べてイオン伝導度が著しく低いので、電池が高い内部抵抗を有することとなり、実用的な充放電を行なうことができない。また、電極の形状が充放電等によって変化する場合には、固体電解質がそのような電極の形状の変化に追従できない結果、電極と電解質との間の接触が不十分となって、充放電することができなくなる。

【0007】このような固体電解質の低いイオン伝導度を改善するために、例えば、固体電解質に可塑剤としてプロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトンのような有機溶媒を配合することが提案されている。

【0008】例えば、J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1657-1658 (1990)には、過塩素酸リチウムを溶解させたプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒よりなる有機電解液をポリアクリロニトリルでゲル化し、シート状としたゲル電解質が提案されている。特開平11-16579号公報には、ポリアクリロニトリルと電解質塩と非水溶媒とからなるゲル電解質が提案されている。また、特開平8-298126号公報には、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドをポリマー成分とし、溶媒としてγ-ブチロラクトンを用いてなるゲル電解質が提案されている。

【0009】このように、従来の固体電解質に有機溶媒を配合した電解質は、一般に、ゲル電解質と呼ばれている。このようなゲル電解質は、上述したような従来の固体電解質に比べれば、幾分、イオン伝導度の向上がみられるが、それでも、液体電解質に比べれば、尚、低い。従って、このようなゲル電解質を電池に用いた場合、内部抵抗は、十分には低減されておらず、また、電極の形状が変化したような場合には、依然として、そのような電極の形状の変化に追従できない。

10

20

30

40

50

【0010】更に、一般に、ゲル電解質において、十分なゲル状態を得るには、上記ポリマー成分の配合割合を20重量%程度以上とする必要があるが、このようにポリマー成分の配合割合を高くすれば、液体電解質に比べて、電導度が低くなるので、電池の内部抵抗が高くなり、充放電特性が悪くなる。特に、0℃以下の低温において、この傾向が著しい。

【0011】また、例えば、電池における電極が粒状や鱗片状の活物質の集合体からなり、その間に空隙を有するときや、また、空隙を有する多孔質材料からなるときは、そのような空隙に電解質が存在することによって、はじめて、電極-電解質界面での反応物質の授受が円滑に行なわれて、十分な充放電を行なうことができる。従って、一般に、電極と共に固体電解質やゲル電解質を含む電気化学素子を製造するときは、それらの電解質を予め電極の有する空隙中に充填しておくことが必要である。かくして、従来、電極と共に固体電解質を含む電気化学素子の製造には多くの工程を必要とし、生産性に劣るほか、製造費用も嵩むこととなる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、固体電解質を含む電気化学素子における上述した問題を解決するためになされたものであって、その細孔に固体電解質が充填された多孔質膜からなるセパレータとこれを介して一対の電極が配設されてなる電気化学素子を生産性よく簡単に得ることができる方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、電解質塩とこの電解質塩のための溶媒と共に可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物を形成し得る可逆的ゲル化剤を担持させてなる電気化学素子用セパレータのための細孔を有する多孔質膜を用意し、これを介して一対の電極を対向配設して電気化学素子の仕掛品を形成し、上記電解質塩とこの電解質塩のための溶媒とからなる電解液を上記仕掛品に含浸し、上記可逆的ゲル化剤を電解液中に溶解させて、上記可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゾルとなした後、このゾルをゲル化させ、かくして、上記多孔質膜の細孔中に上記可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゲルからなる固体電解質を充填することを特徴とする電気化学素子の製造方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明において、可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物は、可逆的ゲル化剤、電解質塩及びこの電解質塩のための溶媒、即ち、電解質塩を溶解する溶媒、好ましくは、非水（有機）溶媒からなる。このよう

に、可逆的ゲル化剤は、電解質を溶媒に溶解した電解液に配合するとき、得られる組成物に可逆的なゾル-ゲル性を付与する物質である。

【0015】即ち、本発明において、可逆的ゲル化剤とは、電解質塩を溶解させた溶媒、好ましくは、非水溶媒の溶液（即ち、非水電解液）に配合するとき、得られる組成物が、これを室温（25℃）よりも高い温度、例えば、限定されるものではないが、40～100℃に加熱するとき、均一な溶液を形成し、この溶液を室温（25℃）に冷却するとき、可逆的にゲル状組成物を形成する物質をいい、原理的には、温度や圧力等の変動に応じて結合と解離、又は可動性と不動化を可逆的に行なうことのできる物質であり、例えば、水素結合、配位結合、ファンデルワールス力等のような分子間又は分子内の相互作用によって、上記結合と解離、又は可動性と不動化を可逆的に行なうことができる物質が有用である。

【0016】特に、本発明によれば、室温（25℃）よりも高い温度域では溶媒に溶解するが、室温では固化して、可逆的にゲルを形成することのできるポリマーやオリゴマー、特に、分子中にエーテル基や水酸基のような極性基を有するポリマーやオリゴマーのほか、非水電解液系では、オイルゲル化剤として知られている一群の物質が可逆的ゲル化剤として好ましく用いられる。

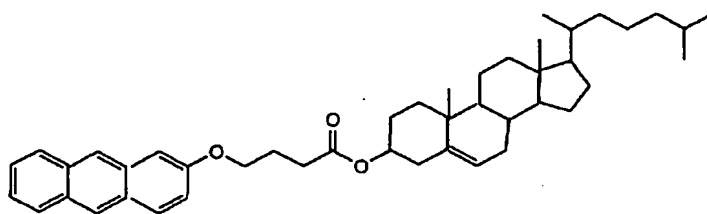
【0017】上記分子中にエーテル基や水酸基のような極性基を有するポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。

【0018】オイルゲル化剤は、例えば、「高分子加工」第45巻第1号第21～26頁（1996年）に記載されているように、油類に少量添加することによって、油全体をゼリー状に固めることができる薬剤であって、既に種々のものが知られている。

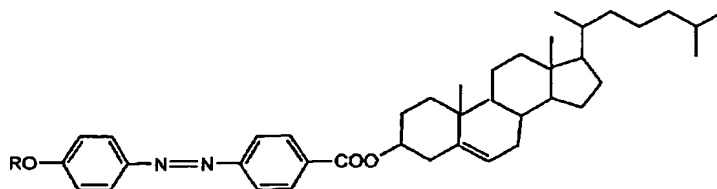
【0019】本発明においては、このように、オイルゲル化剤として知られているものであれば、特に限定されることがなく、いずれでも、可逆的ゲル化剤として用いることができるが、好ましい具体例として、例えば、12-ヒドロキシステアリン酸、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-α、γ-ビス-n-ブチルアミド、1,2,3,4-ジベンジリデン-D-ソルビトール、トリベンジリデンソルビトール、ビス（p-メチルベンジリデン）ソルビトール、ジアルキルリン酸アルミニウム、2,3-ビス-n-ヘキサデシロキシアントラセン、トリアルキルシス-1,3,5-シクロヘキサントリカルボキシアミド、

【0020】

【化1】

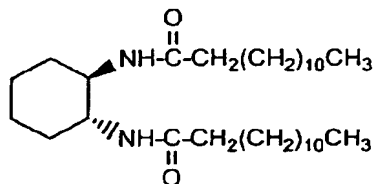


(1)



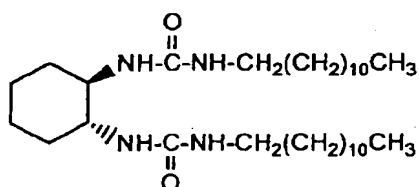
(2)

【0021】のようなコレステロール誘導体、
【0022】
【化2】

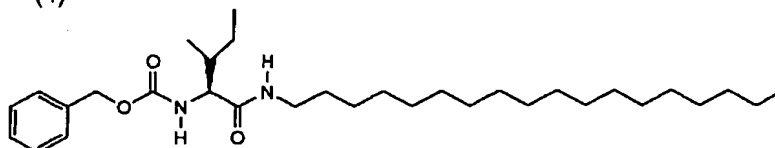


(3)

【0023】のようなシクロヘキサジアミノ誘導体、
【0024】
【化3】



(4)



(5)

【0025】のようなアロファン酸エステル誘導体等を挙げることができる。

【0026】本発明において、電解質塩としては、水素イオン、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属のイオン、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属のイオン、第3級又は第4級アンモニウムイオンをカチオン成分とし、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、テトラフルオロホウ酸、フッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸等の無機酸や、有機カルボン酸、フッ

素置換有機カルボン酸、有機スルホン酸、フッ素置換有機スルホン酸等の有機酸をアニオン成分とする塩を用いることができる。これらのなかでは、特に、アルカリ金属イオンをカチオン成分とする電解質塩が好ましく用いられる。

【0027】このようなアルカリ金属イオンをカチオン成分とする電解質塩の具体例としては、例えば、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム等の過塩素酸アルカリ金属、テトラフルオロホウ酸リチウ

ム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム等のテトラフルオロホウ酸アルカリ金属、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム等のヘキサフルオロリン酸アルカリ金属、トリフルオロ酢酸リチウム等のトリフルオロ酢酸アルカリ金属、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のトリフルオロメタンスルホン酸アルカリ金属を挙げることができる。

【0028】本発明において、上記電解質塩のための非水（有機）溶媒としては、用いる電解質塩を溶解するものであれば、特に、制約を受けることなく、適宜に選ばれるが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状エステル類等を挙げることができる。これらは、単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

【0029】非水電解液に溶解して有効な可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物を形成するために、可逆的ゲル化剤の配合量は、それ自体のみならず、用いる電解質塩や溶媒に応じて、適宜に決定されるが、通常、得られる可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物の0.1～20重量%の範囲であり、好ましくは、1～10重量%である。用いるゲル化剤によっては、1～5重量%の範囲の配合量でも、十分に有効な可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物を形成する。

【0030】非水電解液における電解質塩の配合量も、それ自体のみならず、用いる可逆的ゲル化剤や溶媒に応じて適宜に決定されるが、通常、得られる可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物の1～20重量%の範囲である。

【0031】本発明によれば、このように、非水電解液に対して少量の可逆的ゲル化剤の配合によって、有効な可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物を形成することができ、このような可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物をゲル化して得られる固体電解質は、可逆的ゲル化剤の配合量が少ないことから、元の非水電解液と比較して、電導度の低下が少なく、また、低温での電導度の低下も少ないので、電池の充放電特性もすぐれている。

【0032】従って、本発明において、可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物は、非水溶媒とこれに溶解させた電解質塩からなる非水電解液に上記可逆的ゲル化剤を加えてなり、好ましくは、例えば、40℃以上の温度に加熱、攪拌することによって、可逆的にゾルを形成し、これを室温（25℃）に冷却すれば、可逆的にゲルを形成することができる特性を有するものである。

【0033】本発明において、電気化学素子用セパレータのための細孔を有する多孔質膜は、このように、電解質塩を溶解した電解液に溶解させることによって、可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物を形成し得る可逆的ゲル化

剤を細孔を有する多孔質膜に担持させてなるものである。

【0034】本発明において用いる多孔質膜は、前記電解質塩を溶解するための非水溶媒に溶解せず、電子伝導性をもたず、電気化学的に安定であれば、特に、限定されることなく、種々のものが用いられるが、なかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂や、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等のようなフッ素樹脂からなる多孔質膜が好ましく用いられる。また、ポリイミド樹脂やガラス繊維からなる多孔質膜も用いられる。

【0035】このような多孔質膜は、膜厚が10～200μmの範囲にあることが好ましい。膜厚が10μmよりも小さいときは、膜強度が不十分であって、セパレータとして電気化学素子に組み込んだとき、内部短絡等を起こすおそれがあり、他方、膜厚が200μmを越えるときは、電極間距離が大きすぎて、電気化学素子の内部抵抗を不必要に大きくする。また、多孔質膜は、100g/f以上の突き刺し強度を有することが望ましい。突き刺し強度が小さすぎるときは、電気化学素子に組み込んだとき、電極の面圧に耐えることができず、内部短絡を起こすおそれがある。

【0036】多孔質膜の有する細孔の平均孔径は、0.01～10μmの範囲が好ましい。細孔の平均孔径が大きすぎるときは、電極材料がゲル電解質部分を破壊して内部短絡を起こすおそれがある。他方、細孔の平均孔径が小さすぎるときは、このような多孔質膜に電解質を充填してなるセパレータが十分なイオン伝導性をもたないので、得られる電気化学素子が十分な特性をもたない。

【0037】更に、多孔質膜は、高い空孔率を有することが望ましいが、上述した条件を満たすためには、通常、25～90%の範囲であればよい。空孔率が高すぎるときは、イオン伝導性の点では支障はないが、膜強度が低くなり、また、細孔の孔径が大きくなって、上述した不具合が生じる。他方、空孔率が低すぎるときは、細孔の平均孔径が小さすぎるときと同様に、得られるセパレータが十分なイオン伝導性をもたないので、得られる電気化学素子が十分な特性をもたない。

【0038】上記ゲル化剤を多孔質膜に担持させるには、特に制限されるものではないが、例えば、ゲル化剤を適宜の溶媒に溶解させた溶液を調製し、このゲル化剤溶液を多孔質膜に含浸させた後、その溶媒を多孔質膜から除去すればよい。上記ゲル化剤溶液は、その溶媒、ゲル化剤、温度等によって、ゾルやゲルを形成するので、ゾルであれば、そのまま多孔質膜に含浸すればよく、ゲルであれば、ゾル化した後、多孔質膜に含浸すればよい。また、ゲル化剤溶液を多孔質膜の表面にコーティングやスプレー等の手段にて塗布してもよい。このように、ゲル化剤溶液を多孔質膜に担持させた後、溶媒を除去すれば、ゲル化剤を多孔質膜に担持させることができ

る。

【0039】ゲル化剤溶液を多孔質膜に含浸した後、多孔質膜から溶媒を除去するには、通常、多孔質膜を加熱、乾燥すればよいが、場合によっては、溶媒置換等の手法を用いてもよい。

【0040】このように、本発明において用いる電気化学素子用セパレータのための細孔を有する多孔質膜は、可逆的ゲル化剤を担持しており、従って、このような多孔質膜を介して一対の電極を対向配設して電気化学素子の仕掛品を形成し、前記電解質塩とこの電解質塩のための溶媒とからなる電解液を上記仕掛品に含浸し、上記可逆的ゲル化剤を電解液中に溶解させて、上記可逆的ゾルーゲル状電解質組成物のゾルとなした後、このゾルをゲル化させることによって、上記多孔質膜の細孔中に上記可逆的ゾルーゲル状電解質組成物のゲルからなる固体電解質を充填し、かくして、セパレータを介して一対の電極を対向配設してなり、セパレータがその細孔中に固体電解質が充填されてなる電気化学素子を得ることができる。

【0041】より具体的には、例えば、上記セパレータのための多孔質膜を電極と積層し、又は共に捲回する等して組合せて、多孔質膜を介して一対の電極を対向して配設し、これを、例えば、電池外装体内に配置して、いわば仕掛品を組み立てた後、この外装体内に電解液を注入し、加熱等の適宜の手段によって、多孔質膜に担持させた可逆的ゲル化剤を電解液中に溶解させ、かくして、外装体中に可逆的ゾルーゲル電解質組成物を調製し、その後に冷却して、この可逆的ゾルーゲル電解質組成物をゲル化させれば、その細孔中に固体電解質が充填された多孔質膜からなるセパレータを介して電極が配設されてなる電気化学素子を生産性よく簡単に得ることができる。

【0042】しかも、このようにして得られる電気化学素子によれば、これに含まれる電解質が固体であるので、液漏れを起こすおそれがなく、また、電極が多孔質材料からなるとき、ゾル状態の電解液は電極の有する空隙中にも含浸され、ゲル化の後、固体電解質を形成するので、電解質と電極との間に十分な接触を確保することができ、その結果、内部抵抗の小さい電気化学素子を与える。

【0043】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0044】実施例1

(正極シートの作製) コバルト酸リチウム (LiCoO_2 、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$)、黒鉛粉末及びポリフッ化ビニリデン樹脂を重量比 $85:10:5$ にて混合し、これを N-メチル-2-ピロリドンに投入し、攪拌して、固形分濃度 15 重量%のスラリーを調製した。塗工機を用い

て、このスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (集電体) の表面に厚み $200 \mu\text{m}$ に塗布し、 80°C で 1 時間乾燥し、更に、このアルミニウム箔の裏面にも、上記スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ に塗布し、乾燥した。次いで、このように処理したアルミニウム箔を 120°C 2 時間加熱し、乾燥した後、ロールプレスに通して、厚さ $200 \mu\text{m}$ の正極シートを製作した。

【0045】(負極シートの作製) 黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデン樹脂とを重量比 $95:5$ にて混合し、これを N-メチル-2-ピロリドンに投入し、攪拌して、固形分濃度 15 重量%のスラリーを調製した。塗工機を用いて、このスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅箔 (集電体) の表面に厚み $200 \mu\text{m}$ に塗布し、 80°C で 1 時間加熱し、乾燥し、更に、この銅箔の裏面にも、上記スラリーを厚み $200 \mu\text{m}$ に塗布し、 80°C で 1 時間加熱し、乾燥した。この後、このように処理した銅箔を 120°C で 2 時間加熱し、乾燥した後、ロールプレスに通して、厚さ $200 \mu\text{m}$ の負極シートを製作した。

【0046】(ゲル化剤を担持させた多孔質膜の調製) 70°C のエタノール中に前記式 (5) で表わされるゲル化剤 5 重量%を溶解させて溶液とし、この溶液中に 70°C で超高分子量ポリエチレン樹脂多孔質膜 (膜厚 $40 \mu\text{m}$ 、空孔率 81% 、平均孔径 $1.5 \mu\text{m}$) を浸漬した後、 60°C で 10 分間乾燥して、ゲル化剤を 0.7 mg/cm^2 の割合で担持させてなる多孔質膜を得た。

【0047】(電解液の調製) エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの重量比 $1:1$ の混合物からなる溶媒に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を 1 mol/L 濃度となるように溶解させて、非水電解液とした。

【0048】(電池の製作) 上記正極シートを幅 58 mm 、長さ 550 mm の寸法に裁断し、負極を幅 59 mm 、長さ 600 mm の寸法に裁断し、それぞれの集電体にリードを取り付けた。これら電極シートと幅 60 mm に裁断した上記ゲル化剤を担持させた多孔質膜とを交互に積層し、これを最も外側に上記多孔質膜が位置するようにコイル状に捲回して円筒とし、最も外側の多孔質膜を粘着テープにてその内側の多孔質膜上に固定して、電気化学素子の仕掛品を作製した。この仕掛品をアルミニウム製の電池缶内に挿入し、また、別に、上記仕掛品をアルミニウム蒸着したポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム製の電池袋内に挿入した。

【0049】次いで、前記非水電解液を上記電池缶と電池袋内にそれぞれ注入し、電池缶の口部に蓋をし、また、電池袋の開口部をヒートシールして封じ、 2 時間にわたって 85°C に加熱処理した後、室温まで冷却して、それぞれリチウムイオン二次電池を缶電池及び袋電池として得た。

【0050】実施例2

80°C の γ -ブチロラクトン中に前記式 (5) で表わさ

れるゲル化剤10重量%を溶解させて溶液とし、この溶液中に80℃で超高分子量ポリエチレン樹脂多孔質膜

(膜厚4.0 μ m、空孔率81%、平均孔径1.5 μ m)を浸漬した後、室温まで冷却して、 γ -ブチロラクトンゲルを担持させた多孔質膜を得た。次いで、この多孔質膜を室温でエタノール中に2分間浸漬し、 γ -ブチロラクトンをエタノールで置換して、上記ゲル化剤を析出させ、多孔質膜中に担持させた。次いで、このように処理した多孔質膜を10分間、60℃で加熱処理し、エタノールを蒸発揮散させて、ゲル化剤を1.0mg/cm²の割合で担持させてなる多孔質膜を得た。

【0051】このようにして、ゲル化剤を担持させた多孔質膜を調製した以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池をそれぞれ缶電池及び袋電池として得た。

【0052】実施例3

80℃の γ -ブチロラクトン中にゲル化剤として12-ヒドロキシステアリン酸10重量%を溶解させて溶液とし、この溶液中に80℃で超高分子量ポリエチレン樹脂多孔質膜(膜厚4.0 μ m、空孔率81%、平均孔径1.5 μ m)を浸漬した後、室温まで冷却して、 γ -ブチロラクトンゲルを担持させた多孔質膜を得た。次いで、この多孔質膜を室温でエタノール中に2分間浸漬し、 γ -ブチロラクトンをエタノールで置換して、上記ゲル化剤を析出させ、多孔質膜中に担持させた。次いで、このように処理した多孔質膜を10分間、60℃で加熱処理し、エタノールを蒸発揮散させて、ゲル化剤を1.2mg/cm²の割合で担持させてなる多孔質膜を得た。

【0053】このようにして、ゲル化剤を担持させた多孔質膜を調製した以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池をそれぞれ缶電池及び袋電池として得た。

【0054】実施例4

ポリエチレン樹脂製多孔質膜(膜厚27 μ m、空孔率45%)にゲル化剤を0.4mg/cm²の割合で担持させた多孔質膜を調製した以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池をそれぞれ缶電池及び袋電池として得た。

【0055】実施例5

ポリプロピレン樹脂製不織布(膜厚150 μ m、空孔率50%)にゲル化剤を0.9mg/cm²の割合で担持させた多孔質膜を調製した以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池をそれぞれ缶電池及び袋電池として得た。

【0056】比較例1

実施例1において、ゲル化剤を担持させた多孔質膜に代

えて、超高分子量ポリエチレン樹脂多孔質膜(膜厚40 μ m、空孔率81%、平均孔径1.5 μ m)を用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池をそれぞれ缶電池及び袋電池として得た。

【0057】比較例2

実施例1において、ゲル化剤を担持させた多孔質膜に代えて、ポリエチレン樹脂多孔質膜(膜厚27 μ m、空孔率45%)を用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池をそれぞれ缶電池及び袋電池として得た。

【0058】比較例3

実施例1において、ゲル化剤を担持させた多孔質膜に代えて、ポリプロピレン樹脂製不織布(膜厚150 μ m、空孔率45%)を用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池をそれぞれ缶電池及び袋電池として得た。

【0059】比較例4

過塩素酸リチウム(LiClO₄)をプロピレンカーボネートに1mol/L濃度に溶解して非水電解液とし、これにポリエチレンオキッド(Aldrich製、平均分子量90000)を30重量%加え、加熱し、溶解した後、ステンレス鋼板上にキャスト、冷却して、シートとし、これを真空中、60℃で2時間加熱、乾燥して、シート状ゲル電解質を得た。

【0060】このようにして得たゲル電解質のシートをゲル化剤を担持させた多孔質膜に代えて、実施例1と同様にして、電極シートと交互に積層し、これを最も外側にセパレータが位置するように捲回して円筒とした。最も外側のシート状電解質を粘着テープにてその内側のシート状電解質上に固定して、電気化学素子を作製した。この電気化学素子をアルミニウム製の電池缶内に挿入し、また、別に、上記仕掛品をアルミニウム蒸着したポリエチレンテレフタレート樹脂製フィルムの電池袋内に挿入して、それぞれリチウムイオン二次電池を得た。

【0061】このようにして得たそれぞれの電池の内部抵抗を測定すると共に、外装体に直径1mmの孔を空け、その孔を下向きにし、30分間放置して、放置の前後の重量を測定して、電解質(液)の漏れの有無を調べた。結果を表1に示す。電池の内部抵抗は、LCRメーター(国洋電機(株)製KC-546)を用いて、周波数10kHzにて測定した。

【0062】表1の結果から、本発明の方法による電池においては、電池の内部抵抗が小さく、また、液漏れがない。

【0063】

【表1】

	内部抵抗 (mΩ)		液漏れの有無	
	缶電池	袋電池	缶電池	袋電池
実施例 1	240	290	なし	なし
2	250	300	なし	なし
3	265	310	なし	なし
4	250	300	なし	なし
5	315	345	なし	なし
比較例 1	215	280	あり	あり
2	220	290	あり	あり
3	290	310	あり	あり
4	900	1200	なし	なし

【0064】

【発明の効果】本発明の方法によれば、以上のように、可逆的ゲル化剤を担持させてなる電気化学素子用セパレータのための多孔質膜を用意し、これを介して一対の電極を対向配設して電気化学素子の仕掛品を形成し、電解質塩とこの電解質塩のための溶媒とからなる電解液を上記仕掛品に含浸し、上記可逆的ゲル化剤を電解液中に溶解させて、可逆的ゾルゲル状電解質組成物のゾルとな

した後、このゾルをゲル化させて、上記多孔質膜の細孔中に上記可逆的ゾルゲル状電解質組成物のゲルからなる固体電解質を充填し、かくして、電気化学素子を得るので、多孔質膜の有する細孔に固体電解質が充填されてなる電気化学素子を生産性よく、簡単に製造することができる。このような電気化学素子は、例えば、電池、コンデンサ、キャパシタ等の製造に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01M 10/04

識別記号

F I

H01G 9/02

ターコード (参考)

3 1 1

(72) 発明者 喜井 敬介

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

F ターム (参考) 5H028 AA06 BB03 BB15 CC08 EE06
5H029 AJ14 AK03 AL06 AM16 CJ02
GJ23 CJ28 DJ13 EJ12